



(11)

EP 1 033 769 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.09.2000 Patentblatt 2000/36

(51) Int. Cl.⁷: H01M 8/06, H01M 8/04

(21) Anmeldenummer: 00100713.7

(22) Anmeldetag: 14.01.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 02.03.1999 DE 19908905

(71) Anmelder: DaimlerChrysler AG
70567 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:

- Autenrieth, Rainer
89155 Erbach (DE)
- Docter, Andreas, Dr.
88471 Laupheim (DE)
- Lamm, Arnold, Dr.
89275 Elchingen (DE)
- Poschmann, Thomas
89073 Ulm (DE)
- Wieland, Steffen
70180 Stuttgart (DE)

(54) Brennstoffzellensystem mit zugeordneter Wasserstofferzeugungsanlage

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Brennstoffzellensystem mit wenigstens einer Brennstoffzelle und mit einer Wasserstofferzeugungsanlage zur Speisung der Brennstoffzellenanode mit einem wasserstoffhaltigen Produktgas aus einer Umsetzungsreaktion (water-gas shift) eines Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffderivat-Einsatzstoffs unter Beteiligung von über ein Wasserzufuhrsystem zugeführten Wasser.

tel zur Auskondensation von Wasser aus einem von der Wasserstofferzeugungsanlage abgegebenen Prozeßgas und/oder aus dem von der Brennstoffzellenkathode abgeführten Kathodenabgas und zur Rückführung des auskondensierten Wassers in das Wasserzufuhrsystem vorgesehen.

Verwendung z.B. in Brennstoffzellenfahrzeugen.

Erfindungsgemäß sind Wasserrückgewinnungsmit-

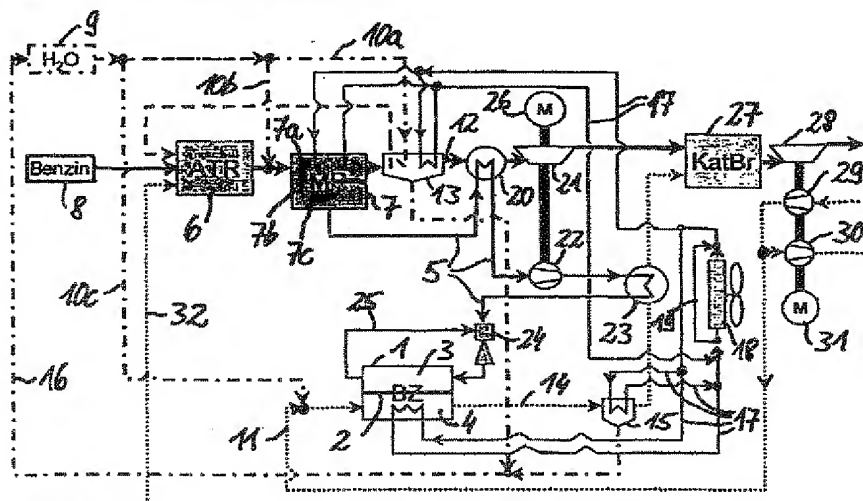


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Brennstoffzellensystem nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Neben einer oder mehreren Brennstoffzellen beinhaltet dieses System eine Wasserstofferzeugungsanlage zur Speisung der Brennstoffzellenanode mit einem wasserstoffhaltigen Produktgas aus einer Umsetzungsreaktion eines Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffderivat-Einsatzstoffs, wie Benzin, Diesel oder Methanol, unter Beteiligung von über ein Wasserzufuhrsystem zugeführtem Wasser.

[0002] Derartige Brennstoffzellensysteme mit integrierter Wasserstofferzeugung werden in jüngerer Zeit verstärkt für den Einsatz in Brennstoffzellenfahrzeugen in Betracht gezogen, in denen dann der Einsatzstoff vorzugsweise in flüssiger Form mitgeführt und die Brennstoffzellen sehr effektiv mit Wasserstoff betrieben werden können, ohne daß voluminöse und schwere Wasserstoffspeicher benötigt werden.

[0003] Bei einem bekannten Systemtyp dient zur Wasserstofferzeugung eine Reformierungsanlage, in welcher der Einsatzstoff durch eine endotherme Wasserdampfreformierungsreaktion umgesetzt wird, die ggf. mit einer partiellen Oxidationsreaktion zu einem autothermen Umsetzungsprozeß kombiniert wird. Dabei entsteht in einem entsprechenden Umsetzungsreaktor ein wasserstoffreiches Produktgas, das jedoch häufig noch Kohlenmonoxid in einem für die Brennstoffzellenanode schädlichen Anteil enthält. Es ist daher bekannt, eine Gasreinigungsstufe der Reaktoreinheit nachzuschalten oder in diese zu integrieren, z.B. in Form einer selektiv wasserstoffabtrennenden Membran, einer CO-Oxidationseinheit zur selektiven CO-Oxidation und/oder einer Wassergas-Shiftreaktoreinheit zur Umwandlung von Kohlenmonoxid in Kohlendioxid über die Wassergasgleichgewichtsreaktion.

[0004] Bei einem in der Patentschrift US 4.365.006 beschriebenen System wird das Kathodenabgas einer Brennstoffzelle einem Wasserstofferzeugungsreaktor zugeführt, dem außerdem ein Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffderivat-Einsatzstoff zugeleitet wird. Der Reaktor ist zweistufig aus einer eintrittsseitigen partiellen Oxidationseinheit und einer austrittsseitigen Dampfreformierungseinheit aufgebaut, und das von ihm erzeugte Produktgas wird direkt ohne weitere Gasreinigung als Brennstoffgas in die Brennstoffzellenanode eingespeist. Das Anodenabgas wird in einem Brenner genutzt, der zur Beheizung des Reaktors und eines Verdampfers dient.

[0005] Aus der Offenlegungsschrift EP 0 642 184 A2 ist es bekannt, sowohl das Kathodenabgas wie auch das Anodenabgas einer Brennstoffzelle in einem katalytischen Brenner zur Beheizung eines Reformierungsreaktors zu nutzen, der aus einem zu reformierenden Einsatzstoff, insbesondere Erdgas, ein wasserstoffhaltiges Produktgas erzeugt, das ohne weitere Gasreinigung der Brennstoffzellenanode zugeführt wird.

[0006] In der Offenlegungsschrift DE 40 32 652 A1 ist ein Brennstoffzellensystem der eingangs genannten Art beschrieben, bei dem die Wasserstofferzeugungsanlage von einem Dampfreformierungsreaktor, dem als Einsatzstoff z.B. Erdgas zugeführt wird, einer zweistufigen Gasreinigungsstufe zur CO-Verminderung, einem Wasserabscheider und einer Einheit zum Auswaschen von Kohlendioxid gebildet ist. Der Reformierungsreaktor wird vom Rauchgas eines Brenners beheizt, dem als Sauerstofflieferant wenigstens ein Teil des Kathodenabgases der Brennstoffzelle und als Brennstoff ein abgezwigter Teilstrom des zu reformierenden Einsatzstoffs und/oder ein Teil des Anodenabgases der Brennstoffzelle zugeführt wird. Je ein weiterer Teil des Anodenabgases kann der ersten und der zweiten Gasreinigungsstufe zugeführt werden.

[0007] Aus der Patentschrift US 4.759.997 ist es bekannt, das Abgas einer Brennstoffzellenkathode und eines beheizenden Brenners einer der Brennstoffzelle zugeordneten Reformierungseinheit einem katalytischen Zusatzbrenner zuzuführen und mit dessen Abgasstrom eine Turbine anzutreiben, die mechanisch mit einem Kompressor gekoppelt ist, der zur Verdichtung von Luft dient, die der Brennstoffzellenkathode und dem Brenner der Reformierungseinheit zugeführt wird.

[0008] Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Brennstoffzellensystems mit integrierter Wasserstofferzeugung der eingangs genannten Art zugrunde, das eine besonders günstige Nutzung des eingesetzten Wassers ermöglicht und dabei ein gutes Dynamikverhalten unter schwankenden Lastbedingungen zeigt und sich bei Bedarf relativ kompakt bauen läßt.

[0009] Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Brennstoffzellensystems mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Bei diesem System sind charakteristischerweise Wasserrückgewinnungsmittel vorgesehen, mit denen Wasser aus einem von der Wassererzeugungsanlage abgegebenen Prozeßgas und/oder aus dem Kathodenabgas der Brennstoffzellenkathode auskondensiert und in das vorhandene Wasserzufuhrsystem rückgeführt wird, welches Wasser für die Umsetzungsreaktion des Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffderivat-Einsatzstoffs in der Wasserstofferzeugungsanlage bereitstellt.

[0010] Diese Wasserrückgewinnung von in die Wasserstofferzeugungsanlage eingespeistem und/oder an der Brennstoffzellenkathode gebildetem Wasser ermöglicht eine optimale Wassernutzung und damit Wasserbilanz. Dies ist insbesondere für mobile Anwendungen, z.B. in Brennstoffzellenfahrzeugen, von großem Vorteil, da das Wasserzufuhrsystem, für das es in diesem Fall keinen Leitungswasseranschluß gibt, mit einem relativ kleinen Wassertank auskommt.

[0011] Gleichzeitig erlaubt die Speisung der einen oder mehreren Brennstoffzellen mit einem wasserstoffhaltigen Produktgas, das vorzugsweise aus hochreinem Wasserstoff besteht, einen hohen Wirkungsgrad für den

Brennstoffzellenbetrieb mit gutem Dynamikverhalten bei kompaktem Aufbau.

[0012] Bei einem nach Anspruch 2 weitergebildeten Brennstoffzellensystem ist in der Wasserstofferzeugungsanlage eine der Umsetzungsreaktoreinheit nachgeschaltete Wassergas-Shiftreaktoreinheit vorgesehen, und das Wasserzufuhrsystem führt Wasser der Umsetzungsreaktoreinheit und/oder der Wassergas-Shiftreaktoreinheit zu. Ersteres kann insbesondere zur Durchführung einer Wasserdampfpreformierungsreaktion des Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffderivat-Einsatzstoffs dienen, während die Einspeisung von Wasser in die Shiftreaktoreinheit das Wassergasreaktionsgleichgewicht zugunsten vermehrter CO-Umsetzung verschiebt, so daß eine effektive Wassergasreaktion, auch Shiftreaktion genannt, zur Verminderung der CO-Konzentration im wasserstoffhaltigen Produktgas bewirkt werden kann. Des weiteren kann eine Wasserzufuhr zur Brennstoffzellenkathode vorgesehen sein, z.B. zu Kühlzwecken.

[0013] Bei einem nach Anspruch 3 weitergebildeten Brennstoffzellensystem ist in der Wasserstofferzeugungsanlage wenigstens eine Wasserstoffabtrennmembran vorgesehen, mit der das wasserstoffhaltige Produktgas vom verbleibenden Umsetzungsrestgas selektiv abgetrennt werden kann, insbesondere der zur Speisung der Brennstoffzellenanode dienende Wasserstoff von bei der Umsetzungsreaktion des Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffderivat-Einsatzstoffs entstandenem Kohlenmonoxid. Speziell kann diese Gasreinigungsmaßnahme mit einer weiteren Gasreinigungsmaßnahme, wie einer Wassergasreaktion und/oder einer CO-Oxidation kombiniert sein. Das im nicht abgetrennten Umsetzungsrestgas eventuell enthaltene Wasser wird mittels eines entsprechenden Kondensators auskondensiert und steht damit zur erneuten Nutzung im System zur Verfügung. In weiterer Ausgestaltung dieser Maßnahme ist gemäß Anspruch 4 eine zur Umsetzungsreaktoreinheit führende Wasserzufuhrleitung über diesen Umsetzungsrestgas-Wasserkondensator geführt, so daß in ihm das in die Umsetzungsreaktoreinheit eingespeiste Wasser vorerwärmt werden kann.

[0014] Bei einem nach Anspruch 5 weitergebildeten System beinhalten die Wasserrückgewinnungsmittel zwei Kondensatoren, von denen einer zur Auskondensation von Wasser aus einem von der Wasserstofferzeugungsanlage abgegebenen Prozeßgas und der andere zur Auskondensation von Wasser aus dem Brennstoffzellenkathodenabgas dient. Des weiteren ist ein gemeinsamer Kühlkreislauf für die beiden Kondensatoren vorgesehen. Im Fall der mobilen Anwendung in einem Brennstoffzellenfahrzeug kann der Kühlkreislauf z.B. eine luftgekühlte Kühleinheit zur Kühlung des zirkulierenden Kühlmittels aufweisen. Der Kühlkreislauf kann zudem auch zur Kühlung der Brennstoffzellenkathode dienen.

[0015] Bei einem nach Anspruch 6 weitergebildeten

System, in welchem die Wasserstofferzeugungsanlage mit der wenigstens einen Wasserstoffabtrennmembran zur selektiven Abtrennung des wasserstoffhaltigen Produktgases vom Umsetzungsrestgas ausgerüstet ist und die Wasserrückgewinnungsmittel den Umsetzungsrestgas-Wasserkondensator enthalten, sind ein oder zwei Wärmeübertrager vorgesehen, in dem bzw. denen das abgetrennte, wasserstoffhaltige Produktgas mit dem Umsetzungsrestgas stromabwärts des Umsetzungsrestgas-Wasserkondensators und/oder mit dem Kathodenabgas stromabwärts eines Kathodenabgas-Wasserkondensators in Wärmekontakt steht, der zur Auskondensation von Wasser aus dem Kathodenabgas vorgesehen sein kann. Damit kann das abgetrennte Produktgas in einfacher Weise durch das in einem vorgeschalteten Kondensator bereits etwas abgekühlte Umsetzungsrestgas und/oder Kathodenabgas auf ein gewünschtes Maß abgekühlt werden.

[0016] In einer weiteren Ausgestaltung des Brennstoffzellensystems mit einer Wasserstoffabtrennmembran enthaltenden Wasserstofferzeugungsanlage ist im Umsetzungsrestgasstrom eine Expandereinheit vorgesehen, die eine Entspannung des Umsetzungsrestgases bewirkt und die daraus gewonnene Energie als mechanische Antriebsenergie für eine Pumpeneinheit zur Förderung bzw. Verdichtung des abgetrennten, wasserstoffhaltigen, in die Brennstoffzellenanode einzuspeisenden Produktgases nutzt.

[0017] Bei einem nach Anspruch 8 weitergebildeten Brennstoffzellensystem wird das Anodenabgas über eine Mischereinheit dem der Brennstoffzellenanode eingangsseitig zugeführten, wasserstoffhaltigen Produktgas zudosiert und/oder der Wasserstofferzeugungsanlage zugeführt, insbesondere deren Umsetzungsreaktoreinheit. Auf diese Weise verbleibt die im Anodenabgas enthaltene chemische und thermische Energie dem System erhalten.

[0018] Bei einem nach Anspruch 9 weitergebildeten System, das wiederum eine mit einer Wasserstoffabtrennmembran ausgerüstete Wasserstofferzeugungsanlage umfaßt, wird das nicht abgetrennte Umsetzungsrestgas zusammen mit dem Kathodenabgas in einer entsprechenden Brenneinheit katalytisch verbrannt, und der katalytischen Brenneinheit ist eine Brennerabgas-Expandereinheit nachgeschaltet, die das Brennerabgas entspannt und die daraus gewonnene Energie als mechanische Antriebsenergie für eine Pumpeneinheit zur Kathodenluftzuführung und/oder zur Zuführung von Luft zur Wasserstofferzeugungsanlage, insbesondere zu deren Umsetzungsreaktoreinheit, nutzt.

[0019] Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 eine Blockdiagrammdarstellung eines Brennstoffzellensystems mit einer Wasserstofferzeugungsanlage, die einen autother-

men Reaktor und einen nachgeschalteten Membranreaktor aufweist,

Fig. 2 eine Blockdiagrammdarstellung eines Brennstoffzellensystems mit einer Wasserstoffherstellungsanlage, die seriell hintereinandergeschaltet einen autothermen Reaktor, eine Hochtemperatur-Shiftreaktoreinheit und eine Wasserstoffabtrennstufe aufweist,

Fig. 3 eine Blockdiagrammdarstellung eines Brennstoffzellensystems mit einer Wasserstoffherstellungsanlage, die einen autothermen Reaktor und eine nachgeschaltete Wassergas-Shiftreaktoreinheit, jeweils mit Wasserstoffabtrennmembran, enthält, und

Fig. 4 eine Blockdiagrammdarstellung eines Brennstoffzellensystems entsprechend Fig. 3, jedoch mit zusätzlicher Gasreinigungsstufe in einer Produktgaszufuhrleitung zur Brennstoffzellenanode.

[0020] Die Figuren 1 bis 4 zeigen illustrativ und nicht erschöpfend verschiedene mögliche Realisierungen des erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems, wobei funktionell gleiche Komponenten der Übersichtlichkeit halber jeweils mit denselben Bezugszeichen versehen sind.

[0021] Das System von Fig. 1 beinhaltet eine Brennstoffzellenanordnung mit einer oder mehreren Brennstoffzellen 1, von denen stellvertretend eine dargestellt ist und die jeweils in üblicher Weise durch eine Brennstoffzellenmembran 2 voneinander getrennt eine Brennstoffzellenanode 3 und eine Brennstoffzellenkathode 4 umfassen. Die Brennstoffzellenanode 3 wird über eine Produktgasleitung 5 von einem wasserstoffhaltigen Produktgas gespeist, das vorzugsweise aus hochreinem Wasserstoff besteht und von einer zugeordneten Wasserstoffherstellungsanlage geliefert wird.

[0022] Im Beispiel von Fig. 1 beinhaltet die Wasserstoffherstellungsanlage einen autothermen Reaktor 6 und eine diesem nachgeschaltete Membranreaktoreinheit 7. Im autothermen Reaktor 6 wird Benzin, das in einem Benzintank 8 bevorratet wird, unter zusätzlicher Einspeisung von Wasser und/oder Luft bei einer Temperatur von vorzugsweise zwischen 800°C und 900°C durch eine autotherme Reformierungsreaktion oder eine partielle Oxidationsreaktion in ein wasserstoffreiches Rohproduktgas umgesetzt. Das Rohproduktgas wird dann im nachgeschalteten Reaktionsraum 7a des Membranreaktors 7 unter zusätzlicher Wasserzudosierung einer Wassergas-Shiftreaktion unterzogen, um vorhandenes Kohlenmonoxid unter zusätzlicher Wasserstoffherzeugung in Kohlendioxid umzuwandeln. Die Membranreaktoreinheit 7 ist mit einer herkömmlichen Wasserstoffabtrennmembran 7b ausgerüstet, die den Shiftreaktionsraum 7a von einem Wasserstoffsammel-

raum 7c trennt, aus dem die Produktgasleitung 5 ausmündet. Auf diese Weise wird im wesentlichen aus Wasserstoff bestehendes Produktgas selektiv über die Abtrennmembran 7b aus dem Shiftreaktionsraum 7a abgetrennt und gelangt über den Wasserstoffsammelraum 7c in die Produktgasleitung 5, über die es zur Brennstoffzellenanode 3 geleitet wird.

[0023] Für die Wasserversorgung ist ein Wasserzufuhrsystem mit geschlossenem Wasserkreislauf vorgesehen, der einen Wassertank 9 enthält, in welchem Wasser mit einer Temperatur von z.B. etwa 60°C bevorratet wird. Über einen ersten Wasserzufuhrzweig 10a wird Wasser in den autothermen Reaktor 6 eingespeist, wenn dort eine autotherme Reformierungsreaktion ablaufen soll, in der eine exotherme Oxidationsreaktion mit einer endothermen Wasserdampfreformierung so kombiniert ist, daß eine gewünschte Temperatur selbständig aufrechterhalten wird. Alternativ zu dieser autothermen Reaktionsführung kann die Umsetzungsreaktion für den Einsatzstoff, hier Benzin, unter Wärmeabführung als reine partielle Oxidationsreaktion oder unter Wärmezufuhr als reine Wasserdampfreformierung realisiert sein, wozu in herkömmlicher Weise eine jeweils geeignet ausgelegte und insbesondere ein passendes Katalysatormaterial enthaltene Umsetzungsreaktoreinheit vorgesehen wird. Je nach gewünschter Umsetzungsreaktion wird dem zugeführten Benzin nur Wasser, nur Luft oder sowohl Wasser als auch Luft beigemischt. Bei Bedarf ist der Reaktoreinheit ein Verdampfer vorgeschaltet. Über einen zweiten Wasserzufuhrzweig 10b wird Wasser dem Rohproduktgas an der Eintrittsseite des Membranreaktors 7 beigemischt, um das Reaktionsgleichgewicht der Wassergas-Shiftreaktion im Membranreaktor 7 zugunsten vermehrter CO-Umwandlung mit zusätzlicher Wasserstoffherzeugung zu verschieben.

[0024] Über einen dritten Wasserzufuhrzweig 10c kann Wasser dem über eine Kathodenluftzufuhrleitung 11 in die Brennstoffzellenkathode 4 eingespeisten Kathodenluftstrom zudosiert werden, z.B. zu Kühlzwecken.

[0025] Um eine optimale Wasserbilanz zu erhalten, ist eine Rückgewinnung von Wasser sowohl aus dem nicht über die Wasserstoffabtrennmembran 7b abgetrennten Umsetzungsrestgas als auch aus dem die Brennstoffzellenkathode 4 verlassenden Kathodenabgas vorgesehen. Dazu ist in einer aus dem Shiftreaktionsraum 7a des Membranreaktors 7 ausmündenden Umsetzungsrestgasleitung 12 ein erster Kondensator 13 und in einer aus der Brennstoffzellenkathode 4 ausmündenden Kathodenabgasleitung 14 ein zweiter Kondensator 15 vorgesehen. Das sich im Umsetzungsrestgas- und im Kathodenabgas-Wasserkondensator 13, 15 sammelnde Wasser wird über eine Wasserrückführleitung 16 in den Wassertank 9 zurückgespeist und steht zur erneuten Nutzung im System zur Verfügung. In der Rückspeiseleitung 16 hat das Wasser z.B. eine Temperatur von 20°C und einen Druck von

1bar. Der Umsetzungsrestgas-Wasserkondensator 13 ist des weiteren so ausgelegt, daß er neben dem zugehörigen Zweig des Kühlkreislaufts 17 einen weiteren, mit dem noch warmen Umsetzungsrestgas in Wärmekontakt stehenden Strömungskanal aufweist, über den der zum autothermen Reaktor 6 führende Wasserzufuhrzweig 10a geführt ist, so daß das Wasser durch das Umsetzungsrestgas vorgewärmt den autothermen Reaktor 6 erreicht.

[0026] Zur Kühlung der beiden Kondensatoren 13, 15 ist ein gemeinsamer Kühlkreislauf 17 vorgesehen, der ein geeignetes Kühlmittel, z.B. Wasser, und als wärmeabführendes Element eine luftgekühlte Kühleinheit 18 enthält. Dieser ist eine Bypassleitung 19 zugeordnet, um das Kühlmittel bei Bedarf über ein nicht gezeigtes Ventil steuerbar an der Kühleinheit 18 vorbeileiten zu können. Die beiden Kondensatoren 13, 15 werden über zwei parallele Leitungszweige des Kühlkreislaufts 17 gekühlt. Ein dritter Leitungszweig des Kühlkreislaufts 17 dient der Kühlung der Brennstoffzellenkathode 4. Ein vierter Zweig des Kühlkreislaufts 17 dient zur Kühlung des Shiftreaktionsraums 7a, der zur Durchführung einer Niedertemperatur-Shiftreaktion auf einer gegenüber dem autothermen Reaktor 6 deutlich niedrigeren Temperatur von typischerweise weniger als 350°C gehalten wird. Wenn sich das System in einem Brennstoffzellenfahrzeug befindet, kann der Kühlkreislauf 17 Teil eines Motorkühlkreislaufes und/oder einer Klimaanlage sein.

[0027] Dem Umsetzungsrestgas-Wasserkondensator 12 ist ein erster Produktgas-Wärmeübertrager 20 nachgeschaltet, in welchem das in der Produktgasleitung 5 strömende, abgetrennte Produktgas mit dem über den zugehörigen Kondensator 13 abgekühlten Umsetzungsrestgas in Wärmekontakt steht. Das sich dadurch wieder erwärmende Umsetzungsrestgas wird in einer nachgeschalteten Expandereinheit 21 entspannt, an die mechanisch eine Produktgas-Pumpeneinheit 22 angekoppelt ist. Letztere dient dazu, das abgetrennte Produktgas aus dem Wasserstoffsammelraum 7c abzusaugen und der Brennstoffzellenanode 3 verdichtet zuzuführen. Soweit die Leistung der Expandereinheit 21 nicht ausreicht, das Produktgas vom Druck im Wasserstoffsammelraum 7c, z.B. typischerweise etwa 0,5bar, auf den für die Anodenspeisung gewünschten Druck von z.B. etwa 1,5bar, zu verdichten, wird die Produktgas-Pumpeneinheit 22 ergänzend von einem Antriebsmotor 26 angetrieben. Zur Abkühlung des über diese Pumpeneinheit 22 verdichteten Produktgases ist ein dieser nachgeschalteter, zweiter Produktgaswärmeübertrager 23 vorgesehen, in welchem das verdichtete Produktgas mit dem im zugehörigen Kondensator 15 abgekühlten Kathodenabgas in Wärmekontakt steht. Das somit wieder abgekühlte Produktgas wird dann einer Mischereinheit 24 zugeführt, in welcher ihm über eine Anodenabgasrückführung 25 das Brennstoffzellenanodenabgas zudosiert wird und die das dadurch entstehende Brenngasgemisch, das weitestgehend aus Wasserstoff besteht, in die Brennstoff-

zellenanode 3 einspeist.

[0028] Das von der Expandereinheit 21 entspannte Umsetzungsrestgas wird in einer katalytischen Brennerereinheit 27 mit dem über die Kathodenabgasleitung 14 zugeführten Kathodenabgas katalytisch verbrannt. Die im entstehenden, heißen Brennerabgas enthaltene Energie wird in einer nachgeschalteten Brennerabgas-Expandereinheit 28 unter Entspannung des Brennerabgases in mechanische Energie umgewandelt, die als Antriebsenergie für eine mechanisch angekoppelte Kathodenluftpumpe 29 und eine ebenfalls mechanisch angekoppelte Reaktorluftpumpe 30 genutzt wird. Soweit zu deren Antrieb die von der Expandereinheit 28 gelieferte Energie nicht ausreicht, wird sie von einem angekoppelten Antriebsmotor 31 geliefert. Die Expandereinheit 28 entspannt das Brennerabgas von einem Druck von z.B. 2,4bar auf einen Druck von z.B. 1bar. Die Kathodenluftpumpe 29 verdichtet von der Atmosphäre angesaugte Luft auf einen gewünschten Druck von z.B. 2,6bar, während die dazu seriell geschaltete Reaktorluftpumpe 30 einen Teil der von der Kathodenluftpumpe 29 komprimierten Luft aus der Kathodenluftzufuhrleitung 11 abzieht und auf einen höheren Druck von z.B. 12bar verdichtet, wonach die solchermaßen höher verdichtete Luft über eine Reaktorluftzufuhrleitung 32 in gewünschter Menge in den autothermen Reaktor 6 eingespeist wird.

[0029] Fig. 2 zeigt eine Variante des Brennstoffzellensystems von Fig. 1, das sich von diesem im wesentlichen nur dadurch unterscheidet, daß dem autothermen Reaktor 6 statt des Membranreaktors 7 von Fig. 1 zwei Gasreinigungsstufen nachgeschaltet sind, nämlich eine Hochtemperatur-Shiftreaktoreinheit 40 und eine Prozeßgasabtrennstufe 41. Im Unterschied zur gekühlten Membranreaktoreinheit 7 von Fig. 1 ist die Hochtemperatur-Shiftreaktoreinheit 40 zur Durchführung einer Wassergas-Shiftreaktion in einem erhöhten Temperaturbereich ausgelegt, der dem Temperaturniveau im autothermen Reaktor 6 entspricht oder nur wenig darunter liegt, so daß die Hochtemperatur-Shiftreaktoreinheit 40 nicht gekühlt werden braucht. Das für die Hochtemperatur-Shiftreaktion erforderliche Wasser wird durch Einspeisung von Wasser über den ersten Wasserzufuhrzweig 10a in den autothermen Reaktor 6 in entsprechendem Überschuß bereitgestellt, kann alternativ jedoch auch über einen dann vorzusehenden weiteren Wasserzufuhrzweig direkt in die Hochtemperatur-Shiftreaktoreinheit 40 eingespeist werden. Die nachfolgende Produktgasabtrennstufe 41 beinhaltet eine Wasserstoffabtrennmembran 41b, die einen an die Hochtemperatur-Shiftreaktoreinheit 40 angeschlossenen Gasgemischraum 41a von einem Wasserstoffsammelraum 41c trennt und über die im wesentlichen nur Wasserstoff als das der Brennstoffzellenanode 3 zuzuführende Produktgas vom Gasgemischraum 41a in den Wasserstoffsammelraum 41c übertreten läßt. Vorzugsweise ist der Gasgemischraum 41a zudem zur Durchführung einer ergänzenden Niedertemperatur-

Shiftreaktion ausgelegt, um im Ausgangsgasstrom der Hochtemperatur-Shiftreaktoreinheit 40 eventuell noch enthaltenes Kohlenmonoxid mit Wasser zu Kohlendioxid und weiterem Wasserstoff umzusetzen. Dazu wird über den zweiten Wasserzufuhrzweig 10b das benötigte Wasser zudosiert, das gleichzeitig eine Abkühlung des dem Gasgemischraum 41a zugeführten Gasgemischs auf ein für die Niedertemperatur-Shiftreaktion geeignetes Temperaturniveau bewirkt. Der den Membranreaktor 7 von Fig. 1 kühlende Zweig des Kühlkreislaufts 17 kann in diesem Fall entfallen. Im übrigen besitzt das System von Fig. 2 denselben Aufbau und dieselbe Funktionsweise wie dasjenige von Fig. 1, so daß diesbezüglich auf die obige Beschreibung zu Fig. 1 verwiesen werden kann.

[0030] Fig. 3 zeigt ein weiteres, gegenüber demjenigen von Fig. 1 etwas modifiziertes Brennstoffzellensystem, wobei wiederum funktionell gleiche Elemente mit denselben Bezugszeichen versehen sind und zu deren Bedeutung auf die Beschreibung von Fig. 1 verwiesen werden kann. Das System von Fig. 3 unterscheidet sich von demjenigen der Fig. 1 dadurch, daß ein autothermer Reaktor 6' verwendet ist, in den eine Produktgasabtrennstufe integriert ist, während er ansonsten demjenigen von Fig. 1 entspricht. Dazu ist eine Begrenzungswand des Umsetzungsreaktors des autothermen Reaktors 6' von einer Wasserstoffabtrennmembran 51 gebildet, an deren anderer Seite ein Wasserstoffsammelraum 52 angrenzt. Im Reaktionsraum des autothermen Reaktors 6' gebildeter Wasserstoff kann somit direkt und selektiv abgetrennt werden und gelangt als Produktgas in den Wasserstoffsammelraum 52 und von dort über einen zusätzlichen Anschlußzweig 5a in die Produktgasleitung 5. Die im autothermen Reaktor 6' nicht abgetrennten Gasgemischbestandteile gelangen in den Reaktionsraum 7a der nachgeschalteten Membranreaktoreinheit 7, die wie beim System von Fig. 1 als gekühlte Niedertemperatur-Shiftreaktorstufe fungiert, um im Gasgemisch enthaltenes Kohlenmonoxid unter zusätzlicher Wasserstoffbildung in Kohlendioxid umzusetzen und den zusätzlich gebildeten Wasserstoff über die Abtrennmembran 7b in den zugehörigen Wasserstoffsammelraum 7c abzuziehen, von wo er zusammen mit dem im autothermen Reaktor 6' abgetrennten Wasserstoff neben eventuellen geringfügigen Verunreinigungen als im wesentlichen aus Wasserstoff bestehendes Produktgas über die Produktgasleitung 5 zur Brennstoffzellenanode 3 geleitet wird. Die direkte Abtrennung von Wasserstoff vom Umsetzungsreaktorraum des autothermen Reaktors 6' hat den Vorteil, daß sich dort wie auch in der nachgeschalteten Abtrennstufe 7 das Reaktionsgleichgewicht zugunsten zusätzlicher Wasserstoffbildung verschieben läßt. Im übrigen entspricht das System von Fig. 3 wiederum völlig demjenigen von Fig. 1, so daß insoweit auf die obige Beschreibung zu Fig. 1 verwiesen werden kann.

[0031] Fig. 4 zeigt ein gegenüber demjenigen von

Fig. 3 modifiziertes Brennstoffzellensystem, wobei wiederum funktionell gleiche Elemente mit denselben Bezugszeichen versehen sind und zu deren Erläuterung auf die obige Beschreibung zu Fig. 3 verwiesen wird. Das System von Fig. 4 unterscheidet sich von demjenigen der Fig. 3 zum einen darin, daß in der Produktgasleitung 5 vor der Brennstoffzellenanode 3 eine Gasreinigungsstufe 60 vorgesehen ist, die zur Umsetzung von eventuell noch im zugeführten Produktgas enthaltenen, für die Brennstoffzellenanode 3 schädlichen Bestandteilen, insbesondere Kohlenmonoxid, dient und hierzu passend ausgelegt ist, z.B. als CO-Oxidationseinheit, als Methanisierungseinheit zur CO-Umsetzung durch eine Methanisierungsreaktion, als weitere Wassergas-Shiftreaktoreinheit und/oder als weitere Wasserstoffabtrennmembraneinheit. Durch die Verwendung der zusätzlichen Gasreinigungsstufe 60 genügt es, die Abtrennmembranen 7, 51 im Membranreaktor 7 und im autothermen Reaktor 6' auf eine mäßig hohe Wasserstoffselektivität auszulegen, was gegenüber der Bereitstellung einer sehr hochselektiven Wasserstoffabtrennmembran einen reduzierten Aufwand bedeutet. Des weiteren ist beim System von Fig. 4 kein Wärmekontakt des abgetrennten Produktgases mit dem Umsetzungsrestgas vorgesehen, so daß der erste Wärmeübertrager 20 des Systems von Fig. 3 entfällt.

[0032] Zum anderen wird beim System von Fig. 4 das Anodenabgas nicht wie bei den übrigen gezeigten Systemen zur Anodeneintrittsseite rückgeführt, sondern über eine Anodenabgasleitung 61 in den Umsetzungsreaktorraum des autothermen Reaktors 6' eingeleitet. Ein Anodenabgaskompressor 62, der von einem Motor 63 angetrieben wird, sorgt für die zur Einspeisung in den autothermen Reaktor 6' nötige Verdichtung des Anodenabgases. Alternativ kann zum Antrieb des Anodenabgaskompressors 62 eine der beiden Expandereinheiten 21, 28 beitragen. Im übrigen entspricht das System von Fig. 4 in Aufbau und Funktionsweise wiederum völlig demjenigen von Fig. 3, so daß insoweit auf dessen obige Beschreibung verwiesen werden kann. Es versteht sich, daß alternativ ein Teil des Anodenabgases der Wasserstoffherstellungsanlage zugeführt und ein Teil zur Anodeneintrittsseite rückgeführt werden kann, wozu dann ein geeignetes, ansteuerbares Ventil zur gewünschten Aufteilung des Anodenabgasstroms vorgesehen wird.

[0033] Die gezeigten Beispiele machen deutlich, daß das erfindungsgemäße Brennstoffzellensystem eine optimale Wasserbilanz besitzt, indem es eine leichte, praktisch vollständige Rückgewinnung des Prozeßwassers ermöglicht, was den Einsatz des Systems besonders für mobile Anwendungen, wie in Brennstoffzellen, erleichtert. Durch die diversen Gasreinigungsmaßnahmen läßt sich mit der Wasserstoffherstellungsanlage ein Produktgas als Brennstoff für die Brennstoffzellenanode bereitstellen, das von Wasserstoff mit einer Reinheit größer als 99,99999% gebildet sein kann. Insbesondere wird das

Anodenschadgas Kohlenmonoxid ausreichend entfernt, so daß eine Brennstoffzellenschädigung vermieden wird. Der Betrieb der einen oder mehreren Brennstoffzellen, z.B. vom PEM-Typ, mit derart hochreinem Wasserstoff ermöglicht einen hohen Systemwirkungsgrad. Hierzu trägt auch eine hohe Umwandlungsrate des eingesetzten Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffderivat-Einsatzstoffs bei, wie Benzin, Erdgas oder Methanol. Das erfindungsgemäße Brennstoffzellensystem läßt sich vergleichsweise einfach und kompakt bauen, so daß sich insbesondere die Anforderungen für den Einbau in Brennstoffzellenfahrzeugen erfüllen lassen und zudem ein sehr gutes Dynamikverhalten unter schwankenden Lastbedingungen ohne Verwendung aufwendiger Regelungs- und Steuereinheiten gegeben ist. Außerdem ermöglicht dies eine gute Kaltstartfähigkeit. Das erfindungsgemäße System besitzt eine relativ lange Lebensdauer, eine geringe Verschmutzungsempfindlichkeit und damit eine gute Schwefeltoleranz und kann in hoher Stückzahl zu vergleichsweise niedrigen Kosten gefertigt werden.

[0034] Es versteht sich, daß neben den gezeigten weitere Realisierungen des erfindungsgemäßen Systems möglich sind. So kann je nach Anwendungsfall auf einen der beiden Kondensatoren und/oder auf den Kühlkreislauf und/oder auf den katalytischen Brenner und/oder auf eine oder beide Expandereinheiten verzichtet werden. Zudem kann anstelle der gezeigten jede andere herkömmliche Wasserstofferzeugungsanlage eingesetzt werden, insbesondere auch solche ohne selektive Wasserstoffabtrennstufe. In diesem Fall wird das von der Wasserstofferzeugungsanlage erzeugte Produktgas ohne selektive Wasserstoffabtrennung direkt oder vorzugsweise über eine oder mehrere Gasreinigungsstufen, wie eine CO-Oxidationseinheit oder eine Wassergas-Shiftreaktionseinheit, der Brennstoffzellenanode zugeführt.

Patentansprüche

1. Brennstoffzellensystem mit

- wenigstens einer Brennstoffzelle (1),
- einer Wasserstofferzeugungsanlage zur Speisung der Brennstoffzellenanode (3) mit einem wasserstoffhaltigen Produktgas aus einer Umsetzungsreaktion eines Kohlenwasserstoff- oder Kohlenwasserstoffderivat-Einsatzstoffs unter Beteiligung von über ein Wasserzufuhrsystem (9, 10a, 10b, 10c) zugeführtem Wasser,
- gekennzeichnet durch**
- Wasserrückgewinnungsmittel (13, 15, 16) zur Auskondensation von Wasser aus einem von der Wasserstofferzeugungsanlage abgegebenen Prozeßgas und/oder aus dem von der Brennstoffzellenkathode (4) abgeführten Kathodenabgas und zur Rückführung des aus-

kondensierten Wassers in das Wasserzufuhrsystem (9, 10a, 10b, 10c).

2. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß**

- die Wasserstofferzeugungsanlage eine Umsetzungsreaktoreinheit (6) und eine nachgeschaltete Wassergas-Shiftreaktoreinheit (7) aufweist und
- das Wasserzufuhrsystem eine Wasserzufuhrleitung (10a) für die Umsetzungsreaktoreinheit und/oder eine Wasserzufuhrleitung (10b) für die Wassergas-Shiftreaktoreinheit und/oder eine Wasserzufuhrleitung (10c) für die Brennstoffzellenkathode (4) aufweist.

3. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1 oder 2, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß**

- die Wasserstofferzeugungsanlage wenigstens eine Wasserstoffabtrennmembran (7b) zur selektiven Abtrennung des der Brennstoffzellenanode (3) zugeführten wasserstoffhaltigen Produktgases vom Umsetzungsrestgas aufweist und
- die Wasserrückgewinnungsmittel einen Kondensator (13) zur Auskondensation von Wasser aus dem Umsetzungsrestgas aufweisen.

4. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 3, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wasserzufuhrleitung (10a) für die Umsetzungsreaktoreinheit (6) zur Erwärmung des hindurchgeleiteten Wassers über den Umsetzungsrestgas-Wasserkondensator (13) geführt ist.

5. Brennstoffzellensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß**

die Wasserrückgewinnungsmittel einen ersten Kondensator (13) zur Auskondensation von Wasser aus einem von der Wasserstofferzeugungsanlage abgegebenen Prozeßgas und einen zweiten Kondensator (15) zur Auskondensation von Wasser aus dem Abgas der Brennstoffzellenkathode (4) aufweisen und ein gemeinsamer Kühlkreislauf (17) für die beiden Kondensatoren vorgesehen ist.

6. Brennstoffzellensystem nach einem der Ansprüche 3 bis 5, weiter **gekennzeichnet durch**

- einen ersten Wärmeübertrager (20), in welchem das selektiv abgetrennte, wasserstoffhaltige Produktgas mit dem Umsetzungsrestgas stromabwärts des Umsetzungsrestgas-Was-

serkondensators (13) in Wärmekontakt steht, und/oder

- einen zweiten Wärmeübertrager (23), in welchem das selektiv abgetrennte, wasserstoffhaltige Produktgas mit dem Kathodenabgasstromabwärts eines Kathodenabgas-Wasserkondensators (15) in Wärmekontakt steht.

7. Brennstoffzellensystem nach einem der Ansprüche 3 bis 6, weiter 10
gekennzeichnet durch

eine im Umsetzungsrestgasstrom liegende Umsetzungsrestgas-Expandereinheit (21) und eine mit dieser mechanisch gekoppelte, im abgetrennten, wasserstoffhaltigen Produktgasstrom liegende Produktgas-Pumpeneinheit (22). 15

8. Brennstoffzellensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, weiter 20
gekennzeichnet durch

- eine Mischereinheit (24) zur Zudosierung von Anodenabgas zum abgetrennten, wasserstoffhaltigen Produktgas und/oder
- eine Anodenabgasleitung (61) zur Zuführung von Anodenabgas zur Wasserstofferzeugungsanlage. 25

9. Brennstoffzellensystem nach einem der Ansprüche 3 bis 8, weiter 30
gekennzeichnet durch

- eine katalytische Brenneinheit (27), der das Umsetzungsrestgas und das Kathodenabgas zugeführt werden, und 35
- eine der katalytischen Brenneinheit nachgeschaltete Brennerabgas-Expandereinheit (28), an die mechanisch eine Pumpeneinheit (29, 30) zur Zuführung von Luft zur Brennstoffzellenkathode (4) und/oder zur Wasserstofferzeugungsanlage angekoppelt ist. 40

45

50

55

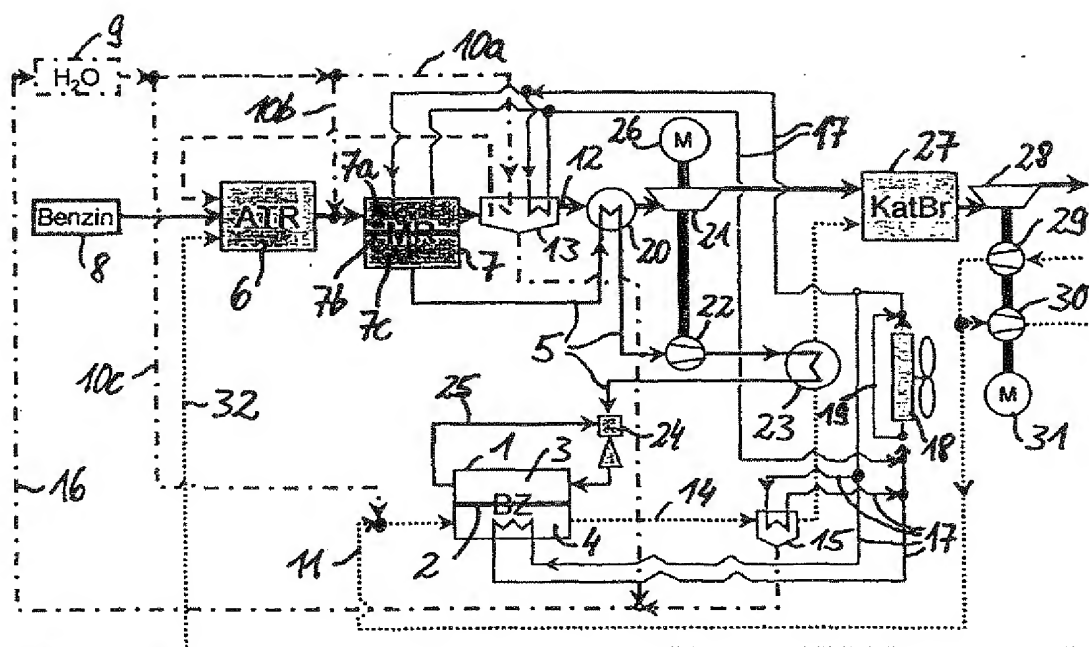


Fig. 1

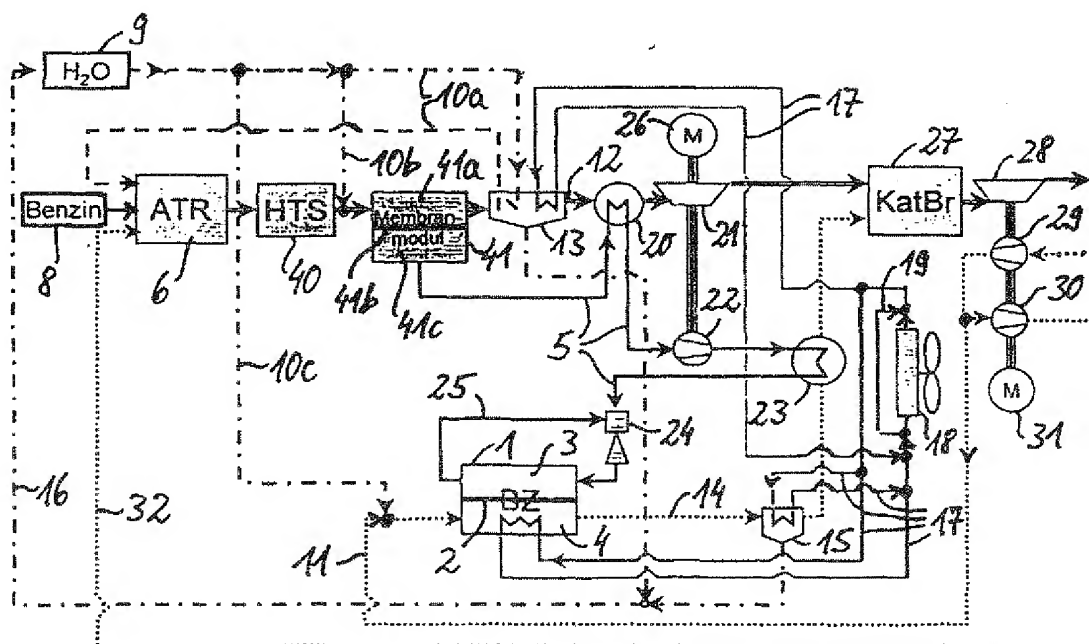
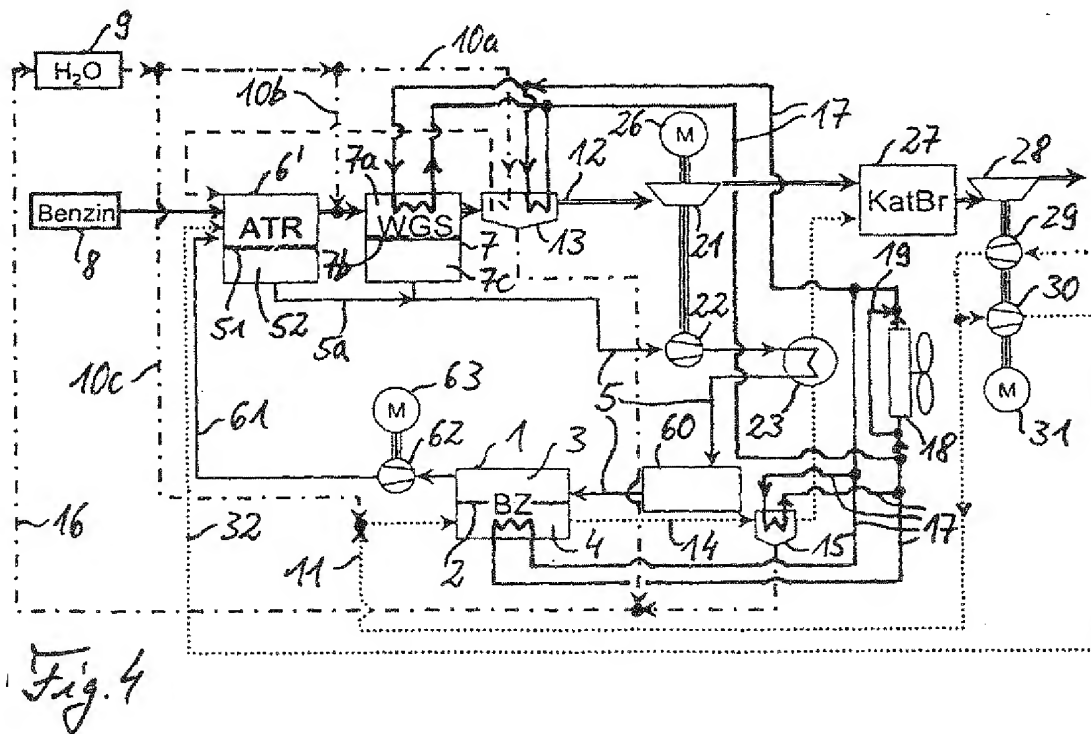
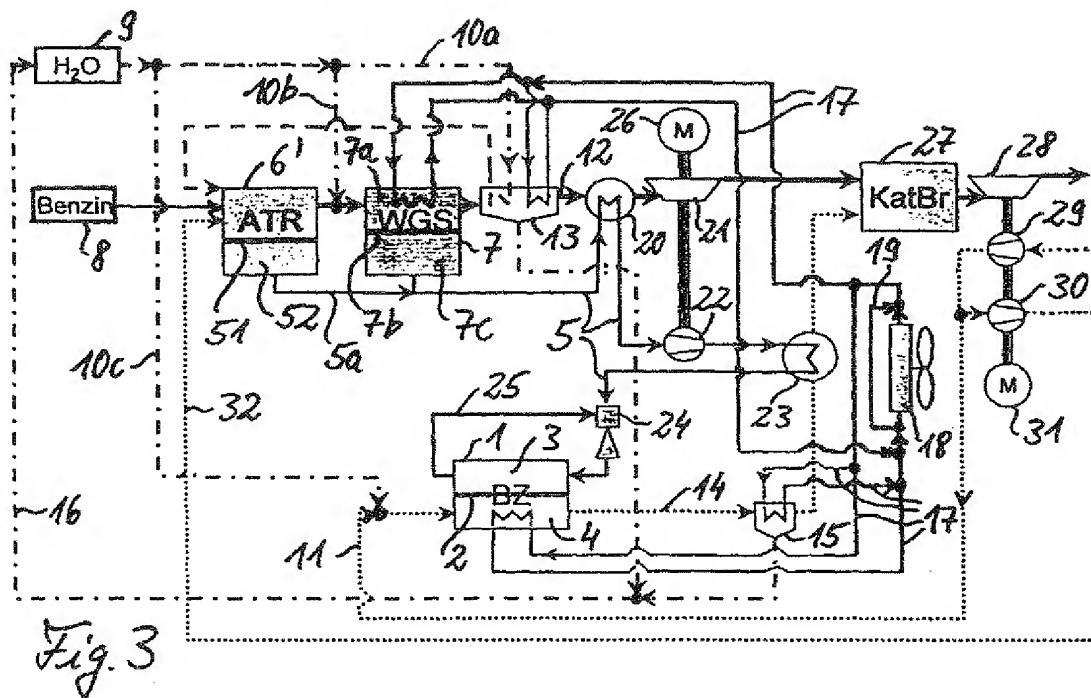


Fig. 2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 0713

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 360 679 A (BUSWELL RICHARD F ET AL) 1. November 1994 (1994-11-01) * Spalte 10, Zeile 38 - Zeile 42; Ansprüche 1-13; Abbildung 1 * ---	1,2	H01M8/06 H01M8/04
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199529 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 1995-221529 XP002140312 & JP 07 135009 A (AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY), 23. Mai 1995 (1995-05-23) * Zusammenfassung * ---	1,2	
A	US 5 658 681 A (SATO MITSURU ET AL) 19. August 1997 (1997-08-19) * Ansprüche 1-15 * ---	1-9	
A	DE 195 35 288 A (SIEMENS AG) 27. März 1997 (1997-03-27) * Ansprüche 1-18 * -----	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			H01M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16. Juni 2000	Prüfer Battistig, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist O : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1501 03.82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 0713

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-06-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5360679 A	01-11-1994	AU 668488 B	02-05-1996
		AU 7631094 A	21-03-1995
		CA 2146326 A,C	02-03-1995
		EP 0671059 A	13-09-1995
		JP 8502855 T	26-03-1996
		WO 9506335 A	02-03-1995
JP 7135009 A	23-05-1995	KEINE	
US 5658681 A	19-08-1997	JP 8106914 A	23-04-1996
DE 19535288 A	27-03-1997	KEINE	

EPO FORM P3461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts. Nr.12/82